

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61010043 A**

(43) Date of publication of application: 17.01.86

(51) Int. Cl.

C03C 17/42(21) Application number: **59129992**(22) Date of filing: **26.06.84**(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**(72) Inventor: **MATSUO HITOSHI
YAMAGISHI NOBUYUKI
NOSHIRO MAKOTO
SANEGIRI YUKIO**(54) **GLASS OF LOW REFLECTANCE HAVING
ANTI-STAINING PROPERTY**

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

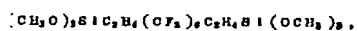
(57) Abstract:

PURPOSE: Glass of low reflectance, obtained by forming a condensate thin film containing a metal oxide of high refractive index and a condensate thin film of a specific fluorine-containing silicon compound on the surface of glass, having improved anti-staining property and durability, etc., and suitable for window glass, etc.

CONSTITUTION: A condensate thin film containing a metal oxide having ≈ 1.6 refractive index is prepared by a method of cocondensing tetramethoxytitanium with tetramethoxysilane, etc., and applied to the surface of glass to form a thin film. A thin film consisting of a fluorine-containing silicone compound having polyfluorinated carbon chain or perfluorocarbon chain is formed on the resultant thin film to give the aimed glass of low reflectance having the anti-staining property. The above-mentioned condensate of the fluorine-containing silicone compound is obtained by for example cocondensing a silane compound expressed by formula I or II, etc. with a silane coupling agent, e.g. a compound expressed by formula III or IV, etc.



I



II



III



IV

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-10043

⑮ Int. Cl.⁴
C 03 C 17/42識別記号 庁内整理番号
8017-4G

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 防汚性を有する低反射率ガラス

⑰ 特 願 昭59-129992

⑱ 出 願 昭59(1984)6月26日

⑲ 発 明 者	松 尾 仁	横浜市緑区荏田南1-20-3-304
⑲ 発 明 者	山 岸 展 幸	横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑲ 発 明 者	能 代 誠	横浜市港南区野庭町2560-20
⑲ 発 明 者	実 桐 幸 男	横須賀市鷹取町1丁目105
⑲ 出 願 人	旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑲ 代 理 人	弁理士 内 田 明	外1名

明 細 書

1 発明の名称

防汚性を有する低反射率ガラス

2 特許請求の範囲

ガラス表面上に屈折率1.60以上の金属酸化物を含有する縮合体からなる薄膜と該薄膜上に含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる薄膜との二層膜が形成されてなることを特徴とする防汚性を有する低反射率ガラス。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス表面の反射性を低下させた低反射率ガラスに関し、更に詳しくは、ガラス表面に二層膜が形成されてなる低反射性、耐汚性及び耐久性に優れた低反射率ガラスに関するものである。

建築物の窓ガラス、ガラスドアー、ショーウィンド、ショーケース、車輛の窓ガラス、光学レンズ、メガネレンズ、その他のガラス製品は太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映り、透視性や透明性に

支障をもたらしている。また、太陽光の利用などにおいて、例えば太陽熱温水器は集熱効率を向上せしめるために集熱部に用いるガラスなどの透光材料の反射損失を除去、または低減化させ、大量のエネルギーを通過させることが必要である。

従来から、ガラス表面の反射防止は光学部品のレンズを中心に開発が進められてきている。ガラス表面の可視光の反射防止には MgF_2 、水晶石などからなる単層膜が、また赤外用には SiO_2 、 GeO_2 、 ZnS などからなる単層膜、 SiO_2-MgF_2 、三硫化二砒素ガラス- WO_3 -水晶石などからなる複層膜が、更に紫外用には SiO_2 、 LiF などからなる単層膜が、反射防止膜として、真空蒸着法あるいはスパッタリング法によつて形成され、光学レンズ、メガネレンズ、フィルターなどに実用化されている。最近では、それら反射防止膜の形成方法は板ガラスにおいて熱線反射ガラスにも応用が拡大されている。

一方、ガラス表面に高分子物質からなる低反

射処理剤を塗布、吹付け、あるいは処理剤中に浸漬することにより、反射防止膜を形成する処理剤ならびに処理方法が提案されている。

しかしながら、上記の反射防止膜において、可視用の単層膜は特定の波長のみにはしか反射防止効果はなく、二層膜とすることによつて二波長、三層膜とすることによつて三波長の反射防止効果を示すが、二層膜では赤外用の他には適当な二層膜の組み合わせがない。即ち、反射防止膜の屈折率 n 、厚さ d 、波長 λ とすると、特定波長の反射率低下には、ガラス表面上の膜は $nd=\lambda/4$ 、その上層は $nd=\lambda/4$ なる条件、可視光域における平均的反射率の低下には、ガラス表面上の膜は $nd=\lambda/2$ 、その上層膜は $nd=\lambda/4$ なる条件をそれぞれ満足すればよいが、ガラス表面上の膜の $nd=\lambda/2$ を満足し、しかもガラス面および上層膜との接着性に優れた反射防止膜物質の適当なものは見い出されていないことによる。また、上記の反射防止膜の形成方法において、真空蒸着法あるいはスパッタリング法は

装置の機構上及びコスト面から適応物品は小型精密光学部品などに限定されるという制約があり、更に連続的製造には適してはいない。一方の低反射処理剤による反射防止膜の形成方法では形成された反射防止膜は汚染され易く、汚染ガラスの洗浄作業によつて膜が剝離するなど処理剤の接着性、耐久性及び耐候性などに問題がある。

本発明者は、上記の如き問題点の認識に基づいて、小型精密光学部品ガラスはもとより、大型ガラスにも応用が可能であつて、ガラスの透視性、透明性を損なうことなく塗布、吹付け、浸漬など既知の簡便な方法によつてガラス表面に反射防止処理剤の薄膜層が形成され、その膜の性能は、可視光域の全域を平均に低反射化せしめるとともに防汚性に優れ、しかも長期に亘り持続され得る低反射率ガラスを提供すべく種々研究、検討を行なつた。その結果、反射防止膜において、ガラス表面上の膜は前記 $nd=\lambda/2$ を満足するとともにガラス及び該膜上に形成さ

れる上層膜との接着性に優れたものとして金属酸化物を含有する縮合体が好適であり、更に上層膜として含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる薄膜を形成することによつて可視光全域を平均に低反射化するとともに防汚性に優れた低反射率ガラスが得られるという知見を得て本発明を完成するに至つたものである。

本発明は、ガラス表面上に屈折率1.60以上の金属酸化物を含有する縮合体からなる薄膜と該薄膜上に含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる薄膜との二層膜が形成されてなることを特徴とする防汚性を有する低反射率ガラスを提供するものである。

本発明において、ガラス表面上に形成される薄膜、即ち下層膜は少なくともガラスの有する屈折率より高屈折率であることが必要であり、屈折率1.60以上の金属酸化物を含有する縮合体であるのが好ましい。かかる金属酸化物を含有する縮合体は下層膜としてのガラス表面への接着性、膜硬度などの向上及び屈折率の調整に

有用な SiO_2 系化合物との共縮合体であるのが好適である。金属酸化物を含有する縮合体において用いられる金属酸化物としては TiO_2 系化合物、 ZrO_2 系化合物などが好適であつて、例えば TiO_2 系化合物にて代表して例示すると $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OO_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタン及びこれらの低重合体、 $Ti(O-iC_3H_7)_2[OC(CH_3)CHCOCH_3]_2$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_n[OCH_2CH(C_2H_5)CH(OH)C_2H_5]_{4-n}$ などのチタンキレート化合物が挙げられる。また、 SiO_2 系化合物としては、例えば $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OO_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシシラン、 $HSi(OOH_3)_3$ 、 $HSi(OC_2H_5)_3$ 、 $HSi(OC_4H_9)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OO_2H_5)_3$ 、 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3Si(OC_4H_9)_3$ などのトリアルコキシシラン、 $\begin{array}{c} \diagup \\ O \end{array} CH_2OC_2H_5Si(OR)_4$ などのシランカップリング剤が用いられる。かかる SiO_2 系化合物において、メチルアルコキシシランは SiO_2 含有量が約40%と高いので、例えばエチルアルコキシシランなどよりは有利である。

1

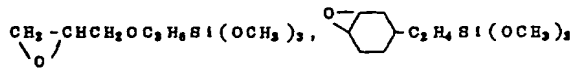
1

ガラス表面の薄膜、即ち下層膜の上に形成される低屈折率の薄膜としての上層膜は含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる。含フッ素化合物において、ポリフルオロアルキル基含有化合物はフッ素原子の分極率が小さく、従つて屈折率も低く、例えば C_2F_{10} の屈折率 (25℃以下同じ) は 1.271, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}$ は 1.290, $(\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2)$ の重合体は 1.330 である。かかるポリフルオロアルキル基含有化合物は低反射率処理剤として好適であり、薄膜を形成し化学的に接着せしめるには $-\text{Si}-\text{OR}$, $-\text{Si}-\text{Cl}$ などの存在が好ましいことから、本発明における含フッ素シリコン化合物は、ポリフル

これらは 2 種以上を適宜選択して共縮合すること

とにより所望の屈折率の共縮合体となし得る。

更に、上記パーフルオロアルキル基を含むシラン化合物と共縮合体を形成せしめるシランカップリング剤としては例えば



$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, SiCl_4 , HSiCl_3 , CH_3SiCl_3 などが挙げられる。かかるシランカップリング剤は共縮合体において、下層膜との接着性をより一層向上せしめるのに有用であつて、前記パーフルオロアルキル基を含むシラン化合物に対して5~90重量%、好ましくは10~75重量%が配合される。勿論、シランカップリング剤との共縮合体でなくとも、下層膜との接着性は実用的には十分である。

縮合体あるいは共縮合体の調製方法は、アルコール系溶媒、例えばブタノール、好ましくはtert-ブタノール中で触媒として酢酸及び有機錫化合物の存在下に室温にて加水分解反応する

の如く下層膜の形成における塗布方法と同様に、はけ塗り、ロール塗り、吹付け、浸漬などによつて行なわれ、塗布後は120℃~250℃に加熱することによつて硬化されて薄膜が形成される。

本発明における金属酸化物を含有する縮合体からなる下層膜及び該膜上に形成される含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる上層膜の膜厚は、前記式の下層膜 $n_d = 1/2$ 及び上層膜 $n_d = 1/4$ によつて決定されるが、下層膜の膜厚は0.3μ以下、好ましくは0.08~0.2μ、上層膜の膜厚は0.2μ以下、好ましくは0.05~0.1μであつて、かかる膜厚の調整は、塗布方法の条件によつてなし得るものであり、例えば、浸漬法において、組成濃度と引上速度とによつて決定される。

本発明の低反射率ガラスは可視光域における平均反射率が0.7~1.6%であり、通常のソーダ石灰ガラスの反射率4.2%に対し優れた低反射性を有し、しかも形成された薄膜は鉛筆硬度

方法によつて行なわれる。

ガラス表面への金属酸化物を含有する縮合体からなる薄膜の形成は、調製された金属酸化物を含有する縮合体を通常の塗布方法によつてガラス表面に塗布、例えば、はけ塗り、ロール塗り、吹付け、浸漬などの各種方法によつて行ない、塗布後は室温にて乾燥させ、形成された薄膜を200℃~550℃に加熱して硬化させる。金属酸化物を含有する縮合体は調製時にアルコール系溶媒が添加されてなることから適当な流動性を有して容易にガラス表面に塗布される。更に硬化した薄膜の活性化処理として、例えば2%フッ酸水溶液または15%苛性ソーダ水溶液に浸漬した後水洗する。かかる方法によつて、金属酸化物含有縮合体からなる薄膜、即ちガラス表面上に好適な下層膜が形成される。

次に上記下層膜上にフッ素含有シリコン化合物の縮合体からなる薄膜が形成されるが、下層膜上へのフッ素含有シリコン化合物の縮合体の塗布方法は特に限定されることなく、上記

がH~5H以上であつて、例えば含フッ素シリコン化合物の縮合体のみからなる薄膜はHBであることから硬度の高いことが認められる。更に、汚れに対して優れた耐汚染性を示し、低反射性が長期に亘つて持続されるという特徴を有するものである。

本発明の低反射率ガラスの用途は特に限定されることなく、例えば建築物の窓ガラス、ガラスドア、ショーウィンド、ショーケース、車輛の窓ガラス、光学レンズ、メガネレンズ、フィルター、テレビジョン前面防眩ガラス、時計ガラス、その他のガラス製品などに用いることができる。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお実施例において、防汚性を有する低反射率ガラスの評価方法は次の通りである。

反射測定：自記分光光度計正反射光測定付属装置（日立製作所製：323型）を使用し、

第 1 表

原料	A	B	C	D	E
Si(OC ₂ H ₅) ₄	29.5	44.3	56.0	59.3	11.8
Ti(OC ₂ H ₅) ₄	47.2	31.4	31.4	28.7	—
Zr(OC ₂ H ₅) ₄	—	—	—	—	85.1
アセチルアセトン	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
水	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
酢 酸	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
酢 酸 エ テ ル	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
エ タ ノ ー ル	157.8	157.8	157.8	157.8	145.7
n - ブ タ ノ ー ル	81.0	81.0	81.0	81.0	73.0
エチレングリコール	—	—	2.4	—	—
メラミン樹脂*1)	—	—	—	2.4	—

*1) 'サイメル-303': 商品名, 三井東圧化学社製品

合成例 2

上層膜用フッ素含有シリコン化合物の縮合体の調製

下記第 2 表の原料のそれぞれの量 (g) を混合

波長 400 nm ~ 700 nm の入射角 5° における平均反射率を測定。

膜厚測定: 'タリステップ' (Rank Taylor Hobson 社製) を使用し針圧測定より求める。

鉛筆硬度: 鉛筆引き試験機 (JIS-K5401) を使用。

撥水性測定: 水滴の接触角を測定。

撥油性測定: ヘキサデカンの接触角を測定。

合成例 1

下層膜用金属酸化物を含有する縮合体の調製

下記第 1 表の原料のそれぞれの量 (g) を混合して、室温にて攪拌しながら 1 週間反応せしめた後、ろ過して A ~ E なる TiO₂ 含有縮合体及び ZrO₂ 含有縮合体を調製した。

して、室温にて攪拌しながら 24 時間反応せしめた後、ろ過して F ~ H なるフッ素含有シリコン化合物の縮合体を調製した。

第 2 表

原料	F	G	H
(CH ₃ O) ₃ SiC ₂ H ₄ C ₆ F ₁₂ C ₂ H ₄ Si(OCH ₃) ₃	11.7	3.9	2.0
O ₃ F ₁₀ C ₂ H ₄ Si(OCH ₃) ₃ *2)	5.1	5.1	2.5
Si(OCH ₃) ₄	3.8	19.0	28.5
1% 酢酸水溶液	4.4	10.1	14.1
ジラウリン酸ジブチル錫	0.1	0.1	0.1
tert - ブタノール	275.1	261.9	252.9

*2) C₈ ~ C₁₂ の混合物で平均値が C₉。

実施例 1

屈折率 1.52 のガラス板 (ソーダ石灰ガラス、5 × 5 cm) を用意し、洗剤洗浄及び蒸留水洗浄後風乾した。このガラス板を下層膜用金属酸化物を含有する縮合体の A 液に浸漬し、11 cm / 分の速度で引上げた後、30 分間室温で乾燥

し、次いで 540 °C にて 30 分間保持して熱硬化せしめ、膜厚 0.14 μ、屈折率 1.80 の下層膜を形成した。次にこの下層膜が形成されたガラス板を 2% フッ酸水溶液に 1 分間浸漬した後引上げて蒸留水にて洗浄、風乾し、上層膜用フッ素含有シリコン化合物の縮合体の F 液に浸漬し、4 cm / 分の速度で引上後、160 °C に 2 時間保持して熱硬化せしめ、膜厚 0.09 μ、屈折率 1.40 の上層膜を形成した。

このようにして得られた二層構造の薄膜が形成された低反射率ガラスについて、反射率を測定したところ、片面当たり 0.8% であり、鉛筆硬度は H であつた。また、水、ヘキサデカンの接触角はそれぞれ 117.5°, 67.6° であつた。

実施例 2 ~ 8

実施例 1 における下層膜用金属酸化物を含有する縮合体を第 3 表に示す A ~ E とし、浸漬引上速度及び熱硬化時間を変化させ、更に、上層膜用フッ素含有シリコン化合物の縮合体を第 3 表に示す F ~ H とし、引上速度を変化せ

しめた他は、実施例1と同様に処理して二層構造の薄膜が形成された低反射率ガラスを得た。

得られた低反射率ガラスについて膜厚、屈折率、反射率、鉛筆硬度及び接触角を測定し、それらの結果を第3表に示した。

比較例1～2

実施例1と同様のガラス板上層膜用フッ素含有シリコン化合物の縮合体のMFのみを実施例1と同様に処理して単層膜を形成し、得られたガラス板について膜厚、屈折率、反射率、鉛筆硬度及び接触角を測定した。また実施例1と同様のガラス板について未処理状態における反射率及び接触角を測定した。

それらの測定結果を第3表に示した。

実施例9

実施例1～8及び比較例1～2の低反射率ガラスまたは未処理ガラスの表面に速乾性黒色インク（フェルトペン用）を塗布して汚染せしめ、1時間放置後、綿布により払拭したところ、実施例1～8の低反射率ガラス上の黒色インクは

容易に除去されたが、比較例1は塗膜に傷が付き、比較例2は完全に除去することはできなかった。

第 3 表

	下 層 膜					上 層 膜 *3)				反射率 %	鉛筆硬度	接 触 角	
	処理液 No	引上速度 cm/分	熱硬化 ℃×分	膜厚 μ	屈折率	処理液 No	引上速度 cm/分	膜厚 μ	屈折率			水	ヘキサデカン
実施例2	A	11	540×30	0.14	1.80	G	6	0.09	1.42	1.0	3H	108.4°	64.8°
# 3	A	11	540×30	0.14	1.80	H	7.5	0.09	1.43	1.2	>5H	100.5°	61.5°
# 4	B	14	540×30	0.16	1.65	F	4	0.09	1.40	1.1	H	117.0°	67.4°
# 5	B	14	540×30	0.16	1.65	H	7.5	0.09	1.43	1.6	>5H	101.5°	62.0°
# 6	C	12	200×60	0.16	1.66	F	4	0.09	1.40	0.8	H	116.5°	67.0°
# 7	D	11	200×60	0.16	1.65	F	3.5	0.09	1.40	0.7	2H	117.2°	67.8°
# 8	E	13	540×30	0.16	1.65	H	7.5	0.09	1.43	1.2	>5H	100.5°	61.0°
比較例1	—	—	—	—	—	F	4	0.09	1.40	1.8	HB	117.0°	67.5°
# 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.2	—	<20°	<20°

*3) 熱硬化条件は実施例1と同様の160℃×2時間

昭和60年6月28日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第129992号

2. 発明の名称

防汚性を有する低反射率ガラス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

氏 名 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

〒 105

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目1番2号

氏 名 弁理士 (7179) 内 田 明 ほか1名

5. 補正命令の日付

自 免

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書第1頁「特許請求の範囲」を別紙の通り補正する。

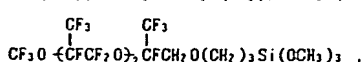
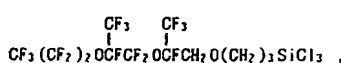
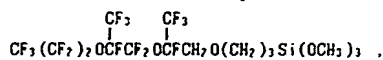
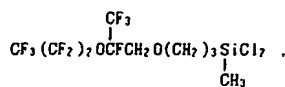
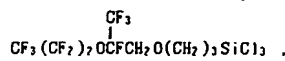
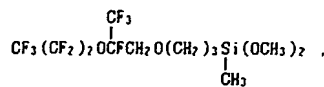
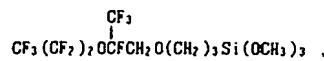
社 式 (10)

60.6.28
出願第3

炭素数 2~12のパーフルオロアルキレン基および両末端にシリル基を有する」に補正する。

(9) 明細書第9頁第5行目~第6行目の「ポリフルオロ……含有する」を「パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキレン基および両末端にシリル基を有する」に補正する。

(10) 明細書第10頁第10行の式で示される化合物と第11行目の「の如き」の間に次の式を挿入する。



特開昭61-10043(7)

(2) 明細書第5頁第3行目の「として含フッ素」を「として特定の含フッ素」に補正する。

(3) 明細書第5頁第10行目の「含フッ素シリコン化合物」を「多フッ素化カーボン鎖またはパーフルオロカーボン鎖を有する含フッ素シリコン化合物」に補正する。

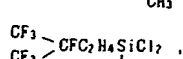
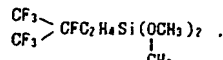
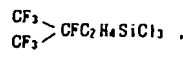
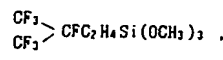
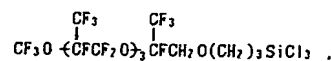
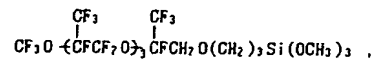
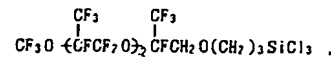
(4) 明細書第6頁第16行目の「 $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OR})_4$ 」を「 $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OR})_3$ 」に補正する。

(5) 明細書第6頁第17行目~第20行目の「かかる SiO_2 ……有利である。」を削除する。

(6) 明細書第7頁第18行目~第17行目の「添加剤は……までである。」を削除する。

(7) 明細書第8頁第9行目~第10行目の「上層膜は……からなる。」を「上層膜は多フッ素化カーボン鎖またはパーフルオロカーボン鎖を有する含フッ素シリコン化合物の縮合体からなり、炭素数 3~20のパーフルオロアルキル基を有する含フッ素シリコン化合物または炭素数 2~12のパーフルオロアルキレン基および両末端にシリル基を有する含フッ素シリコン化合物の縮合体が採用される。」に補正する。

(8) 明細書第8頁第20行目~第9頁第1行目の「ポリフル……を含有する」を「炭素数 3~20のパーフルオロアルキル基または



(11) 明細書第10頁第11行目~第12行目の「炭素数……基を含む」を「含フッ素」に補正する。

(12) 明細書第11頁第2行の「アルキル基を含む」を「アルキル基またはパーフルオロアルキレン基および両末端にシリル基を有する」に補正する。

(13) 明細書第17頁第2行目の「~H」を「~I」に補正する。

(14) 明細書第17頁第2表を次の表に補正する。

第 2 表

原料	No	F	G	H	I	J	K	L
(CH ₃ O) ₃ SiC ₂ H ₄ C ₆ F ₁₂ C ₂ H ₄ Si(OCH ₃) ₃	11.7	3.9	2.0	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
C ₆ F ₁₁ O ₂ H ₄ Si(OCH ₃) ₃ ^{*)}	5.1	5.1	2.5	5.1	—	—	—	—
CF ₃ (CF ₂) ₂ OCF ₂ OCF ₂ CH ₂ O(CH ₂) ₂ Si(OCH ₃) ₃	—	—	—	—	5.0	—	—	—
CF ₃ (CF ₂) ₂ CONH(CH ₂) ₂ Si(OCH ₃) ₃	—	—	—	—	—	—	5.1	—
CF ₃ >CF ₂ C ₆ H ₄ Si(OCH ₃) ₃	—	—	—	—	—	—	—	5.7
Si(OCH ₃) ₄	—	—	—	—	—	19.0	—	19.0
CH ₃ OC ₂ H ₄ Si(OCH ₃) ₃	3.8	18.0	28.5	10.0	19.0	—	—	—
1%酢酸水溶液	—	—	—	5.0	—	—	—	—
ジラウリン酸ジブチル錫	4.4	10.1	14.1	7.0	10.1	—	10.1	10.6
tert-ブタノール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	275.1	281.9	252.9	289.0	282.0	—	281.9	281.3

*) 2) C₆-18 の混合物で平均値が C₆。

(15) 明細書第18頁第15行目の「実施例 2~ 8」を「実施例 2~ 16」に補正する。

(16) 明細書第18頁第17行目の「第3表」を「第1表」に補正する。

(17) 明細書第18頁第20行目の「第3表に示すNo.F~H とし、」を「第2表に示すNo.F~L とし、」に補正する。

(18) 明細書第18頁第15行目の「実施例 9」を「実施例17」に補正する。

(19) 明細書第18頁第16行目及び同頁第20行目の「~ 8」を「~ 16」に補正する。

(20) 明細書第21頁の第3表を次の表に補正する。

第 3 表

	下 層 膜					上 層 膜 ^{*)}				反射率 %	鉛筆 硬度	接 触 角	
	処理液 No	引上速度 cm / 分	熱 硬 化 ℃×分	膜 厚 μ	屈折率	処理液 No	引上速度 cm / 分	膜 厚 μ	屈折率			水	ヘキサ デカン
実施例 2	A	11	540×30	0.14	1.80	G	6	0.09	1.42	1.0	3 H	108.4°	84.8°
" 3	A	11	540×30	0.14	1.80	H	7.5	0.09	1.43	1.2	>5 H	100.5°	81.5°
" 4	B	14	540×30	0.16	1.85	F	4	0.09	1.40	1.1	H	117.0°	87.4°
" 5	B	14	540×30	0.16	1.85	H	7.5	0.09	1.43	1.6	>5 H	101.5°	82.0°
" 6	C	12	200×60	0.16	1.68	F	4	0.09	1.40	1.1	H	116.5°	87.0°
" 7	D	11	200×60	0.18	1.65	F	3.5	0.09	1.40	1.0	2 H	117.2°	87.8°
" 8	E	13	540×30	0.16	1.85	H	7.5	0.09	1.43	1.5	>5 H	100.5°	81.0°
" 9	A	11	540×30	0.14	1.80	I	6	0.09	1.42	1.0	3 H	100.8°	80.5°
" 10	A	11	540×30	0.14	1.80	J	6	0.09	1.42	1.0	2 H	108.1°	85.0°
" 11	A	11	540×30	0.14	1.80	K	6	0.09	1.43	1.2	3 H	107.5°	84.8°
" 12	A	11	540×30	0.14	1.80	L	6	0.09	1.43	1.2	4 H	104.5°	81.5°
" 13	E	13	540×30	0.16	1.85	I	6	0.09	1.42	1.4	3 H	100.7°	80.6°
" 14	E	13	540×30	0.18	1.85	J	6	0.09	1.42	1.4	2 H	108.5°	85.0°
" 15	E	13	540×30	0.18	1.85	K	6	0.09	1.43	1.6	3 H	107.5°	84.7°
" 16	E	13	540×30	0.18	1.85	L	6	0.09	1.43	1.5	4 H	104.4°	81.6°
比較例 1	—	—	—	—	—	F	4	0.08	1.40	1.8	H B	117.0°	87.5°
" 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.2	—	<20°	<20°

*) 3) 熱硬化条件は実施例 1 と同様の 160℃×2 時間

「2. 特許請求の範囲

1. ガラスの表面上に屈折率1.60以上の金属酸化物を含有する縮合体からなる薄膜と該薄膜上に多フッ素化カーボン鎖またはパーフルオロカーボン鎖を有する含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる薄膜との二層膜が形成されてなることを特徴とする防汚性を有する低反射率ガラス。

2. 含フッ素シリコン化合物が炭素数 3～20 のパーフルオロアルキル基を有する含フッ素シリコン化合物である特許請求の範囲第1項記載の低反射率ガラス。

3. 含フッ素シリコン化合物が炭素数 2～12 のパーフルオロアルキレン基および両末端にシリル基を有する含フッ素シリコン化合物である特許請求の範囲第1項記載の低反射率ガラス。」